

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-265561

(43)Date of publication of application : 26.11.1991

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
C01B 13/14
// H01B 13/00

(21)Application number : 02-062017

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 13.03.1990

(72)Inventor : SUMIYA KEIJI
KUWAJIMA HIDEJI

(54) PRODUCTION OF HIGH-DENSITY OXIDE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-density oxide superconductor having high critical temp. and current density by mixing the powders of plural kinds of oxide superconductors each having a different partial melting temp., forming the mixture and sintering the formed body in a specified temp. range.

CONSTITUTION: The powders of ≥ 2 kinds of oxide superconductors each having a different partial melting temp. are prepared. The powders of the Bi-Sr-Ca-Cu-O based and Bi-Sr-Ca-Mg-Cu-O-based superconductors can be exemplified as the superconductor powder. The powders are then mixed, the mixture is formed, and the formed body is sintered in the temp. range where at least one kind of oxide superconductor is partially melted and/or in the temp. range where the mixture is partially melted by the reaction of ≥ 2 kinds of oxide superconductors. Consequently, a high-density oxide superconductor having $\geq 80\%$ relative density after sintering is obtained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-265561

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)11月26日
C 04 B 35/00 ZAA 8924-4G
C 01 B 13/14 ZAA Z 6939-4G
// H 01 B 13/00 HCU Z 7244-5G
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高密度酸化物超電導体の製造方法

⑯ 特 願 平2-62017

⑰ 出 願 平2(1990)3月13日

⑱ 発 明 者 住 谷 圭 二 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
茨城研究所内

⑲ 発 明 者 桑 島 秀 次 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
茨城研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 出 願 人 新 技 術 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 若 林 邦 彦

明 細 書

1. 発明の名称

高密度酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 部分熔融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末を混合した後成形し、ついで少なくとも一種類以上の酸化物超電導体が部分熔融する温度領域及び／又は二種類以上の酸化物超電導体の反応によつて部分熔融する温度領域で焼成することを特徴とする焼成後の相対密度が80%以上の高密度酸化物超電導体の製造方法。

2. 二種類以上の酸化物超電導体の粉末中に含有される主たる元素の1/2以上が同一である請求項1記載の高密度酸化物超電導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高密度酸化物超電導体の製造方法に関する。

(従来の技術)

酸化物超電導体の製造方法として、超電導体用

原料粉を所定の組成となるように秤量し、それを混合、仮焼した後粉砕、成形し、さらに特定の雰囲気、例えば酸素雰囲気、酸素と窒素との混合雰囲気中等で焼成して製造する方法が一般に知られている。

上記のような方法で得られる酸化物超電導体としては、1988年、金属材料技術研究所の前田隆合研究官らによつて発見されたビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とするBi-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導体、これらの元素置換によつて得られたビスマス、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム及び銅を主成分とするBi-Sr-Ca-Mg-Cu-O系の酸化物超電導体、ビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム、バリウム及び銅を主成分とするBi-Pb-Sr-Ca-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体等が一般に知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら上記のBi-Sr-Ca-Cu-O系(以下Bi系とする)の酸化物超電導体は、従来の

製造方法で製造すると電気抵抗が零になる臨界温度（以下 T_c^{zero} とする）が低下し、110 K 付近の高温相が生成しにくく、また高温相を多く生成させるためには長時間、例えば100時間の焼成時間を必要とし、しかも焼結後の形態は結晶が板状に成長し、焼成前の成形品に比べ膨張し、また密度は1.9~2.5 g/cm³と理論密度の1/2以下と低く、密度、形状共に十分な焼結体を得ることができず、高密度化するためには、焼成、粉砕、プレス成形を繰り返して行えばよいが、この方法では手間がかかり高価になるという欠点がある。

本発明は T_c^{zero} 及び臨界電流密度（以下 J_c とする）が高く、かつ上記のようを問題のない高密度酸化物超電導体の製造方法を提供することを目的とするものである。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは上記の欠点について種々検討した結果、酸化物超電導体の粉末を成形し、それを部分溶融する温度領域で焼成することにより、高密度な酸化物超電導体を得られることを見出し、さら

に検討を進めた結果、部分溶解温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末を混合した後成形し、その成形体を少なくとも一種類以上の酸化物超電導体が部分溶解する温度領域及び／又は二種類以上の酸化物超電導体の反応によつて部分溶解する温度領域で焼成したところ、ち密効果がさらに促進され、従来の方法では困難であつた相対密度が80%以上で、かつJcも一種類の酸化物超電導体の粉末を成形して焼成した酸化物超電導体に比べ高い高密度酸化物超電導体を得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明は部分熔融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末を混合した後成形し、次いで少なくとも一種類以上の酸化物超電導体が部分熔融する温度領域及び／又は二種類以上の酸化物超電導体の反応によつて部分熔融する温度領域で焼成する焼成後の相対密度が80%以上の高密度酸化物超電導体の製造方法に関する。

本発明にかゝりて部分熔融温度の異なる二種類以上の酸化物質電導体の粉末としては特に制限はな

いが、例えばビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム及び亜鉛を主成分とし、一般式

$\text{Bi}_{1-0.5} \text{Pb}_0 \text{Sr}_{2-0.5} \text{Ca}_0 (\text{Mg}_0 \text{Ba}_0) \text{Cu}_{1.7 \pm 0.3} \text{O}_x$
 (ただし $A = 0.15 \sim 0.35$, $B = 1.0 \sim 1.2$, 数字は原子比を表わす) で示される組成からなる粉体及びビスマス、鉛、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム及び銅を主成分とし、一般式
 $\text{Bi}_{1-0.5} \text{Pb}_0 \text{Sr}_{2-0.5} \text{Ca}_0 (\text{Mg}_0 \text{Ba}_0) \text{Cu}_{1.7 \pm 0.3} \text{O}_x$
 (ただし $C = 0.15 \sim 0.35$, $D = 1.0 \sim 1.2$, $E = 0.05 \sim 0.3$, $F = 0.2$ 以下, 数字は原子比を表わす) で示される組成からなる粉体を用いることが好ましい。なお部分溶融温度の異なる二種以上の酸化物超電導体の粉末の配合割合(混合比)については特に制限はない。

また部分熔融温度の異なる二種類以上の酸化物超電導体の粉末は、その粉末中に含有される主たる元素の1/2以上が同一であればより高密度高臨界酸化物超電導体を得られるので好ましい。

部分溶融織度とは、一般的にはジャパニーズ、
ジャーナル、オブ、アブライド、ファイナクス

(Japanese Journal of Applied Physics)
Vol. 28, No. 2 (1989年2月), L213
~L215頁に示されるように少なくとも一種類
以上の固相の一部が液相を生成し始める温度を示
すが、本発明における部分熔融温度とは、酸化物
超電導体中の固相の一部が熔融している温度及
び／又は二種類以上の固相の反応により熔融し液
相を生成している温度を意味する。この部分熔融
温度の範囲は、組成、焼成雰囲気等の条件で変動
する。部分熔融温度は、例えば示差熱分析装置
(DTA) の吸熱ピークの開始温度などから調べ
ることができ、部分熔融する温度領域とは、例え
ば DTA の吸熱ピークの開始温度から終了温度ま
での温度領域を示す。

混合方法については特に制限はないが、例えば合成樹脂製のボール内に合成樹脂製のボール内に合成樹脂で被覆したボール、エタノール、メタノール等の溶媒及び原料を充てんし、湿式混合することが好ましい。

鉛を含む原料は、他の原料を一次混合した後、

仮焼し、それを粉砕した粉砕物に添加して二次混合すれば、組成のずれが生ぜず高温相の高密度酸化物超電導体を得られるので好ましい。

焼成条件において、焼成温度は、材料の組成、各原料の配合割合、焼成雰囲気等により適宜選定される。例えばB1系の酸化物超電導の粉末を組合せた粉末を用いる場合は、820～870℃の温度範囲で焼成することが好ましく、また焼成雰囲気は、大気中、空気気流中、低酸素雰囲気中（酸素の含有量が1～20体積％、好ましくは2～10体積％）で焼成することが好ましい。

本発明の好ましい粉末の組成においてO（酸素）の量は、厳密にそして精度よく測定することができない。そのため本発明においてはXで表わすことにした。なお本発明で用いる原料（出発原料）については特に制限はないが、例えば酸化物、炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩の一種類又は二種類以上が用いられる。

結晶相において高温相とは、110K付近の T_c^{zero} を示す結晶相を有するものである。

間歇式混合した。乾燥後、アルミナ匣鉢に入れ電気炉を用いて大気中で820℃で10時間仮焼し、ついて乳鉢で粗粉砕した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に鉛を原子比で第1表に示す組成になるよう一酸化鉛（黄色）（和光純薬工業製、試薬特級）を秤量して充てんし、毎分50回転の条件で24時間攪拌式粉砕混合後、乾燥し、酸化物超電導体用組成物の粉末B（以下粉末Bとする）を得た。この後粉末Bを147MPaの圧力でプレス成形後、体積比で $O_2:N_2=1:10$ の低酸素雰囲気中で845℃で100時間焼成して酸化物超電導体を得た。この酸化物超電導体を乳鉢で粗粉砕した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に充てんし、毎分50回転の条件で48時間攪拌式粉砕後、乾燥し、酸化物超電導体の粉末C（以下粉末Cとする）を得た。

一方、ビスマス、ストロンチウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム及び銅の比率が原子比で第2表に示す組成になるように三酸化ビスマス

本発明の製造法によれば焼成後における焼結体の相対密度は80％以上となり、空孔が少なく、焼結体の強度も強く、高い J_c が得られる。なおこの相対密度は80％以上であれば何ら問題はないが、85％以上であればさらに空孔が少なくなり、優れた特性を有するので好ましい。

（実施例）

以下本発明の実施例を説明する。

実施例1

ビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅の比率が原子比で第1表に示す組成になるように三酸化ビスマス（高純度化学研究所製、純度99.9％）、炭酸ストロンチウム（レアメトリック製、純度99.9％）、炭酸カルシウム（高純度化学研究所製、純度99.9％）及び酸化第二銅（高純度化学研究所製、純度99.9％）を秤量し、出発原料Aとした。

次にこの出発原料Aを合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及びメタノールと共に充てんし、毎分50回転の条件で72時

（高純度化学研究所製、純度99.9％）、炭酸ストロンチウム（レアメトリック製、純度99.9％）、酸化マグネシウム（高純度化学研究所製、純度99.9％）、炭酸バリウム（和光純薬工業製、純度99.9％）、炭酸カルシウム（高純度化学研究所製、純度99.9％）及び酸化第二銅（高純度化学研究所製、純度99.9％）を秤量し、出発原料Dとした。

次に上記の出発原料Dを合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及びメタノールと共に充てんし毎分50回転の条件で72時間攪拌式混合した。乾燥後アルミナ匣鉢に入れ電気炉を用いて大気中で800℃で10時間仮焼し、ついて乳鉢で粗粉砕した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に鉛を原子比で第2表に示す組成になるよう一酸化鉛（黄色、和光純薬工業製、試薬特級）を秤量して充てんし、毎分50回転の条件で24時間攪拌式粉砕混合後、乾燥し、酸化物超電導体用組成物の粉末E（以下粉末Eとする）を得た。この後粉末

第 1 表

元素名	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
原子比	1.6	0.4	2.0	2.0	3.0
原料名	Bi_2O_3	PbO	SrCO_3	CaCO_3	CuO
配合量 (g)	311.6	74.6	248.8	167.4	199.5

第 2 表

元素名	Bi	Pb	Sr	Ba	Mg	Ca	Cu
原子比	1.6	0.4	1.6	0.2	0.2	2.0	3.0
原料名	Bi_2O_3	PbO	SrCO_3	BaCO_3	MgO	CaCO_3	CuO
配合量 (g)	314.7	75.4	199.4	33.3	6.8	169.0	201.5

実施例 2

実施例 1 で得たペレットの焼成温度を 845℃とした以外は実施例 1 と同様の方法で高密度酸化物超電導体を得た。

実施例 3

実施例 1 で得た粉末 C 及び粉末 F を重量比で粉末 C : 粉末 F = 50 : 50 の比率になるように秤量し、以下実施例 1 と同様の方法で湿式混合し、

E を 147 MPa の圧力でプレス成形後、体積比で $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 10$ の低酸素雰囲気中で 845℃で 100 時間焼成して酸化物超電導体を得た。この酸化物超電導体を乳鉢で粗粉砕した後、合成樹脂製のボールミル内にジルコニア製ボール、酢酸エチルと共に充てんし、毎分 50 回転の条件で 48 時間湿式粉砕後、乾燥し、酸化物超電導体の粉末 F (以下粉末 F とする) を得た。

次に上記で得た粉末 C 及び粉末 F を重量比で粉末 C : 粉末 F = 85 : 15 の比率になるように秤量し、合成樹脂製のボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及び酢酸エチルと共に充てんし、毎分 50 回転の条件で 72 時間湿式混合した。乾燥後、混合粉末を 147 MPa の圧力でプレス成形し、直径が 30 mm で厚さが 1 mm のペレットを得た。ついで上記と同様の低酸素雰囲気中で 830℃で 20 時間焼成し高密度酸化物超電導体を得た。

乾燥後、混合粉末を 147 MPa の圧力でプレス成形し、直径が 30 mm で厚さが 1 mm のペレットを得た。ついで実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 845℃で 20 時間焼成して高密度酸化物超電導体を得た。

実施例 4

実施例 3 で得たペレットの焼成温度を 830℃とした以外は実施例 3 と同様の方法で高密度酸化物超電導体を得た。

比較例 1

実施例 1 で得た粉末 B を 147 MPa の圧力でプレス成形し、直径が 30 mm で厚さが 1 mm のペレットを得た。ついで実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 830℃で 20 時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例 2

比較例 1 で得たペレットを実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 830℃で 100 時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例 3

実施例 1 で得た粉末 E を 147 MPa の圧力でプレス成形し、直径が 30 mm で厚さが 1 mm のペレットを得た。ついで実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 830℃で 20 時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例 4

比較例 3 で得たペレットを実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 830℃で 100 時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例 5

実施例 1 で得た粉末 C を 147 MPa の圧力でプレス成形し、直径が 30 mm で厚さが 1 mm のペレットを得た。ついで実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 845℃で 20 時間焼成して酸化物超電導体を得た。

比較例 6

実施例 1 で得た粉末 F を 147 MPa の圧力でプレス成形し、直径が 30 mm で厚さが 1 mm のペレットを得た。ついで実施例 1 と同様の低酸素雰囲気中で 830℃で 20 時間焼成して酸化物超電導体

を得た。

次に各実施例で得られた高密度酸化物超電導体及び各比較例で得られた酸化物超電導体を四端子法で T_c^{zero} 及び J_c を測定すると共にアノメダス法で高密度を求め相対密度を算出した。その結果を第3表に示す。なお相対密度は、格子定数から算出した理論密度を6として算出した。

第 3 表

	T_c^{zero} (K)	J_c (A/cm ²) (77K)	高密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)
実施例1	110	1820	5.8	97
“ 2	111	1917	5.7	95
“ 3	109	1872	5.8	97
“ 4	109	1905	5.7	95
比較例1	84	20	2.0	30
“ 2	106	91	2.1	35
“ 3	78	38	2.2	36
“ 4	105	83	1.9	32
“ 5	102	190	5.1	85
“ 6	101	195	5.2	87

第3表から明らかなように本発明の実施例による高密度酸化物超電導体は、比較例の酸化物超電導体に比較して T_c^{zero} 及び J_c が高く、高密度であることがわかる。

(発明の効果)

本発明の製造方法によつて得られる高密度酸化物超電導体は、 T_c^{zero} 及び J_c が高く、かつ高密度であり、工業的に極めて好適な高密度酸化物超電導体である。

代理人 弁護士 若 林 邦 彦

